

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第8条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	木下 雄介 (きのした ゆうすけ)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 1005 号
○授与年月日	2014 年 9 月 25 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	ジオキソ置換クロロフィル類の合成と反応性と物性
○審査委員	(主査) 民秋 均 (立命館大学薬学部教授) 前田 大光 (立命館大学薬学部教授) 花崎 知則 (立命館大学生命科学部教授)

### <論文の内容の要旨>

光合成初期過程は、光捕集とそのエネルギーの移動、光エネルギーを電気エネルギーへ変換する過程である。クロロフィル(Chl)色素分子はこの過程で重要な役割を担っている。クロリン環周辺に様々な置換基を有しており、特に環に直結した置換基は、大環状  $\pi$  共役系に影響を与える。Chl 分子は、長波長と短波長領域にそれぞれ Q 帯と Soret 帯と呼ばれる特徴的な吸収帯を有している。最長波長吸収帯の Q<sub>y</sub> 帯は、3 位の置換基によって大きくシフトする。3 位の置換基の反応性は非常に高く、有機化学的手法を用いて、天然から抽出・単離された Chl 分子の 3 位に様々な置換基が導入され、その合成や物性が報告されている。1,3-ジオキソプロパン類縁体は、 $\beta$ -ジケトン化合物とも呼ばれ、非常に反応性が高く、ケト-エノール互変異性を持つ。アミン類と反応しヘミアミナルを形成する。また錯体分野では、遷移金属の配位子として用いられている。3 位に  $\beta$ -ジケトナート基を有する Chl 誘導体類の合成と反応性と物性について研究を行った。

まず、3 位にトリフルオロ  $\beta$ -ジケトナート基を有する Chl 誘導体類を合成し、それらの分子構造と光物性の相関を明らかにした。次に、これらの新規合成化合物とアミン類との反応性を検討し、末端のトリフルオロアセチル基が選択的に反応することを明らかにした。さらに、ルテニウム金属が配位できることを見出し、その配位化合物の構造と光・電気化学物性を明らかにした。

<論文審査の結果の要旨>

通常の天然クロロフィルは、平面型大環状  $\pi$  電子系配位子とマグネシウムとからなる配位化合物であり、そのマグネシウムは配位子部の 4 つの環内窒素原子に結合している。一方、この配位子部の環外に金属を有する配位化合物の合成はこれまでほとんどない。今回、配位能の高い配位子部を環外に導入することで、その物性と反応性を検討しつつ、その金属錯体も調製して光・電気化学物性について明らかにした。

以上のことを踏まえて、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) クライゼン縮合反応を用いて、クロロフィル類の 3 位アセチル基を、効率よく一段階で  $\beta$ -ジケトナート基に変換できたことは、評価に値する。
- (2) 上記のように導入された  $\beta$ -ジケトナート基は、核磁気共鳴分光法と X 線結晶構造解析法からそれぞれ溶液状態と固体状態でともにエノール体であることを明らかにできたことは、評価に値する。
- (3) 上記の合成化合物のジクロロメタン中の最長波長電子吸収 ( $Q_y$ ) 帯は、電子求引性の  $\beta$ -ジケトナート基が 3 位でクロリン環に直結したために 700 nm (近赤外領域) まで赤色移動していることを見出したことは、評価に値する。
- (4) ジクロロメタン中で 3 位にトリフルオロ  $\beta$ -ジケトナート基を有するクロロフィル誘導体にブチルアミンを添加すると、トリフルオロ  $\beta$ -ジケトナート基の末端のトリフルオロアセチル基がブチルアミンと位置選択的に反応し、もう一方のケトン基は添加ブチルアミン濃度の増大とともにエノール体へと変換されることを明らかにしたことは、評価に値する。
- (5) ジケトナート基をルテニウムビスビピリジン錯体に金属配位させ、クロロフィル環外に遷移金属を有する化合物類を合成したことは、評価に値する。
- (6) ルテニウム-クロロフィル連結体の酸化還元電位は、ルテニウム部とクロロフィル部のそれぞれの近接した置換基によって影響を受けるが、遠位のものには影響されないことを明らかにしたことは、評価に値する。

本論文の審査に関して、2014 年 7 月 26 日 (土) の 9 時 30 分～10 時 20 分にイーストウイング 6 階生命科学部・薬学部会議室 1 において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者木下雄介に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、化合物の構造・物性・反応などに関する質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、本論文提出者と本学大学院生命科学研究科博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査およ

び副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

本論文提出者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、本論文提出者が十分な学識を有し、課程博士学位に相応しい学力を有していると確認した。また、本論文提出者は理学的な面においても学術的な面においても国際的に評価される研究を行っており、2010 年 8 月の富山における第 22 回配位化合物の光化学討論会でのポスター賞の受賞、2010 年 12 月のハワイ島コナにおける第 2 回複合系の光機能化学に関する国際シンポジウムでの招待講演、査読付き国際誌への 15 報の論文掲載など、量的ならびに質的に優れた研究業績により後期課程 2 年半在学での修了が適当と判断した。

以上の諸点を総合し、本論文提出者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断する。